

八氰钨-钴异金属配合物的合成、结构和理论研究

刘婷,姚瑶,金栋女,金杰,魏荣敏*

(德州学院 化学化工学院 山东省功能材料与配位化学高校重点实验室,山东 德州 253023)

摘要:以八氰钨为构筑单元,与过渡金属 Co^{II} 离子合成了一个具有三维结构的八氰钨-钴配位聚合物 $\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{4-Mepy})_8[\text{W}^{\text{VI}}(\text{CN})_8]_8$ (4-Mepy=4-甲基吡啶)。通过 X-射线单晶衍射、元素分析和红外光谱对标题配合物进行了结构表征。单晶结构解析表明,标题配合物属于正交晶系, $Fddd$ 空间群,部分晶体学参数为: $a = 13.939(4) \text{ \AA}$, $b = 26.397(7) \text{ \AA}$, $c = 30.168(8) \text{ \AA}$, $V = 11100(5) \text{ \AA}^3$, $z = 8$, $D_c = 1.502 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 2.711 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 5056$, $R = 0.0468$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR = 0.1062$ [$I > 2\sigma(I)$]。 Co^{II} 离子中心均处于压缩 CoN_6 八面体中, Co^{II} 和 W^{VI} 离子通过 4 个 CN 基团与相邻异金属 W 彼此交替相连,形成三维网状结构。此外,基于密度泛函理论(DFT)对八氰钨-钴配位聚合物进行了量子化学计算,计算结果与实验吻合。

关键词:八氰钨;配合物;晶体结构;密度泛函理论

中图分类号:O614.8 文献标识码:A 文章编号:0258-3283(2019)07-0738-05

Synthesis, Crystal Structure and Density Functional Theory Calculation on Octacyanotungstate(IV)-bridged Cobalt Complex LIU Ting, YAO Yao, JIN Dong-nv, JIN Jie, WEI Rong-min* (Key Laboratory of Coordination Chemistry and Functional Materials in Universities of Shandong, School of Chemistry and Chemical Engineering, Dezhou University, Dezhou 253023, China) Huaxue Shiji 2019 41(7) 738~742

Abstract: The title complex with the general formula $\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{4-Mepy})_8[\text{W}^{\text{VI}}(\text{CN})_8]_8$ (4-Mepy=4-methylpyridine) has been synthesized and confirmed by single crystal X-ray diffraction, elemental analysis and infrared spectrum. Single crystal X-ray diffraction analysis reveals that it crystallizes in orthorhombic $Fddd$ space group with $a = 13.939(4) \text{ \AA}$, $b = 26.397(7) \text{ \AA}$, $c = 30.168(8) \text{ \AA}$, $V = 11100(5) \text{ \AA}^3$, $z = 8$, $D_c = 1.502 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 2.711 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 5056$, $R = 0.0468$ and $wR = 0.1062$ with $I > 2\sigma(I)$. Co^{II} ions lie in the center of the compressed CoN_6 octahedron in title complex, Co^{II} and W^{VI} ions are alternately bridged by cyano groups forming a three dimension bimetallic framework. The quantum calculation of the title complex has been performed by density functional theory method. The results of the calculation are consistent with the experiments.

Key words: octacyanotungstate(IV); complex; crystal structure; density functional theory

金属配合物自被发现以来,由于其在非线性光学^[1]、分子磁学^[2,3]和电学^[4]方面具有潜在的应用价值,受到越来越广泛的研究。金属离子可与配体形成具有多种结构的金属配位聚合物。其中,八氰金属离子占据了十分重要的位置,不但能和其他自旋金属中心发生强磁耦合作用,而且还具有丰富的配位点,可以根据周围化学环境的变化,采取不同的配位模式。因此,以八氰金属离子作为构筑基块,可以获得结构新颖、具有多种配位方式和磁性质的化合物^[5-9]。相比四氰及六氰金属离子化合物,八氰金属离子与第一过渡金属离子的配位能力较弱,并且 $[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ 离子易受周围化学环境的影响转化为抗磁性的 $[\text{M}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ ^[10,11],因此,在配合物晶体的制备、合成及分离提纯方面仍存在很大挑战。基于此,本文以八氰钨离子为构筑单元,制备了一种三维

结构的八氰钨-钴异金属配位聚合物,对其结构进行了一系列表征,并采用密度泛函理论对配合物的红外光谱、自旋电子布局及自旋密度等进行了理论研究。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Bruker Smart CCD 型单晶衍射仪、Bruker Vector 22 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司);240C 型元素分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)。

水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、4-甲基吡啶、乙腈(分析纯,阿法埃莎(天津)化学有限公

收稿日期:2018-10-25;网络首发日期:2019-03-20

作者简介:刘婷(1996-)女,山西阳泉人,本科生,主要研究方向为磁性功能配合物。

通讯作者:魏荣敏 E-mail: wrm0505@126.com。

司) ,实验过程中所使用的药品和试剂没有经过进一步的纯化; 化合物 $Cs_3 [W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ 按照文献 [12, 13] 方法合成。需要注意的是合成所用的 KCN 为剧毒品, 使用时需加倍小心, 尤其注意要在通风良好的环境中进行实验, 并注意废弃物要用亚铁盐进行处理。

1.2 配合物的合成

$Co_2^{II} (4-Mepy)_8 [W^{IV} (CN)_8]$ (4-Mepy = 4-甲基吡啶) 是通过试管缓慢扩散得到的。将 29.1 mg (0.1 mmol) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 5 mL V(乙腈) : V(水) = 4:1 的混合溶液中, 边搅拌边逐滴加入 18.6 mg (0.2 mmol) 4-Mepy 配体, 溶液变为紫色, 室温搅拌 30 min。将 82.7 mg (0.1 mmol) $Cs_3 [W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ 溶于 5 mL 蒸馏水中, 过滤, 置于试管的底部; 然后沿试管壁缓慢加入 10 mL 蒸馏水充当空白层; 最后, 将第一步得到的溶液缓慢平铺于试管上层, 严密密封, 于暗处静置, 大约 3 周后得到红色块状晶体。在化合物合成过程中, $[W^V(CN)_8]^{3-}$ 变价形成了抗磁的 $[W^{IV}(CN)_8]^{4-}$ 。元素分析, $C_{56}H_{56}Co_2N_{16}W$, 实测值(计算值) %: C 53.44 (53.60); H 4.62 (4.50); N 17.93(17.86)。

1.3 晶体结构解析

选取大小为 0.20 mm × 0.15 mm × 0.10 mm 的适合测量的晶体, 在单晶衍射仪上进行数据收集和还原, 使用 $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 射线, 以 $\omega-2\theta$ 方式扫描。室温下, 在 $2.70^\circ \sim 27.46^\circ$ 范围内共收集衍射点 21 981 个, 其中独立衍射点 3 192 ($R_{int} = 0.0677$) 个, 满足 $I > 2\sigma(I)$ 条件的衍射点共

表 1 配合物的部分结晶学数据

Tab.1 Part of crystal data and structure refinement of the complex

分子式	$C_{56}H_{56}Co_2N_{16}W$	μ/mm^{-1}	2.711
分子量	1 254.87	$\theta/^\circ$	2.70~27.46
晶系	正交晶系	晶体尺寸/mm ³	0.20×0.15×0.10
空间群	<i>Fddd</i>	<i>F</i> (000)	5 056
<i>a</i> /Å	13.939(4)	衍射点/独立衍射点	21 981/3 192
<i>b</i> /Å	26.397(7)	R_{int}	0.0677
<i>c</i> /Å	30.168(8)	$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0468
$\alpha/^\circ$	90	R_1 (所有数据)	0.0707
$\beta/^\circ$	90	$\omega R_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1062
$\gamma/^\circ$	90	ωR_2 (所有数据)	0.1162
<i>V</i> /Å ³	11 100(5)	GOF(基于 <i>F</i> ² 精修)	1.047
<i>Z</i>	8	最大峰/谷/ ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1.321/-1.102
<i>D_c</i> / ($g \cdot cm^{-3}$)	1.502		

表 2 配合物主要的键长与键角^注

Tab.2 Selected bond distances and bond angles of the complex

化学键	键长/Å	化学键	键长/Å
W(1)—C(1)	2.166(6)	W(1)—C(2)	2.115(5)
C(1)—N(1)	1.147(7)	C(2)—N(2)	1.142(7)
Co(1)—N(4)	2.203(5)	Co(1)—N(2)	2.053(5)
Co(1)—N(3)	2.188(5)		
化学键	键角/ $^\circ$	化学键	键角/ $^\circ$
N(2)—Co(1)—N(2A)	180.0	N(2)—Co(1)—N(3)	89.33(19)
N(2A)—Co(1)—N(3)	90.67(19)	N(2)—Co(1)—N(3A)	90.67(19)
N(3)—Co(1)—N(3A)	180.0(3)	N(2A)—Co(1)—N(3A)	89.33(19)
N(3)—Co(1)—N(4A)	88.61(19)	N(2A)—Co(1)—N(4A)	90.10(19)
N(2A)—Co(1)—N(4)	89.90(19)	N(2)—Co(1)—N(4)	90.10(19)
N(2)—Co(1)—N(4A)	89.90(19)	N(3A)—Co(1)—N(4)	88.61(19)
N(3A)—Co(1)—N(4A)	91.39(19)	N(4A)—Co(1)—N(4)	180.0
N(3)—Co(1)—N(4)	91.39(19)		

注: 对称操作码: A.1-x, 1-y, 1-z。

2 521 个。衍射数据通过 SMART 程序收集, 并获取相应的晶胞参数, 运用 SAINT 程序^[14]对所有衍射点进行精修和数据还原, 并使用 SADABS 程序^[15]进行经验吸收校正, 然后使用 SHELXL-14 软件包^[16, 17]进行晶体结构解析。金属原子坐标由直接法确定, 全部非氢原子坐标由 Fourier 合成及差值电子密度函数修正, 氢原子坐标从差值电子密度函数并结合几何分析获得, 全部非氢原子坐标、各向异性温度因子经最小二乘法精修至收敛。部分结晶学数据和结构参数列于表 1 中, 主要的键长、键角见表 2。

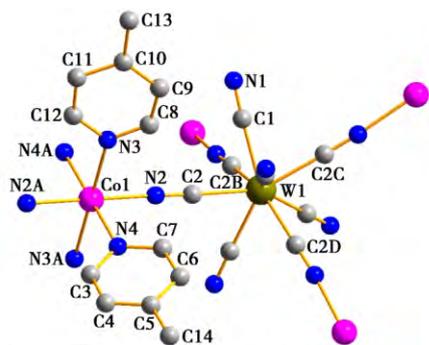
1.4 理论计算方法

所有计算均采用密度泛函理论(DFT), 在 Gaussian 09 软件包^[18]下完成。以 X-射线单晶衍射分析所得到的晶体结构为基础, 选用 {Co(L)₄[W(CN)₈]₂} 片段为计算模型, 采用 BP86 理论方法, C、H、N 原子采用 6-31g* 基组, Co、W 原子采用 SDD 赝势基组, 对配合物的高自旋态几何构型 (*S* = 3/2) 进行了全优化, 并且对优化构型进行了频率分析。此外, 考虑到量子化学计算模型是分子在气相时孤立状态下的结构, 而晶体状态下的分子间存在相互作用, X-射线衍射可以准确测出重原子位置, 氢原子依靠的是理论加氢, 因此, 作为比较, 在相同计算水平下, 另外还对分子片段模型中的氢原子进行了优化。并在此基础上, 分别采用 BP86、B3LYP、B3LYP*、PBEO、M06 泛函计算了配合物高低自旋态的单点能, 选用基组为 def2-TZVP。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

单晶结构解析表明,配合物属于正交晶系, $Fddd$ 空间群。下图为配合物在室温下的分子结构图。每个最小不对称单元包含 $1/4$ 个 $[W(CN)_8]^{4-}$ 阴离子和 $1/2$ 个 $[Co(4-CH_3py)_4]^{2+}$ 阳离子。在配合物中, Co^{II} 离子位于压缩的八面体 CoN_6 中,4 个来自于 4-甲基吡啶配体分子的 N 原子位于八面体的赤道位置,而轴向位置被两个 $[W(CN)_8]^{4-}$ 中的氰根 N 原子占据,且轴向 $Co-N$ 键长稍短于赤道键长(如表 2 所示)。 $[W(CN)_8]^{4-}$ 基团中,W 处于一个高度对称的配位环境中,所有的 $W-CN$ 键长基本相等,通过 SHAPE 2.1 软件^[19]进行连续形状度量(CShM)方法分析可知,W1 中心构型介于反四棱柱和正十二面体构型之间,分析结果见表 3。4 个氰根与 Co 离子相连,其余 4 个不参与配位,参与桥联的 4 个 CN 与 W 形成变形的四面体 $W(CN)_4$ 构型, $NC-W-CN$ 键角分别为 145.26° ($C2-W1-C2C$, $C2B-W1-C2D$), 104.61° ($C2-W1-C2D$, $C2B-W1-C2C$) 和 85.76° ($C2C-W1-C2D$, $C2-W1-C2B$)。这些变形四面体构型的 $W(CN)_4$ 基团与近邻的 Co^{II} 相连形成三维双金属网络结构。



对称操作码: A. $1-x, 1-y, 1-z$; B. $1.25-x, 1.25-y, z$; C. $x, 1.25-y, 1.25-z$; D. $1.25-x, y, 1.25-z$

为清晰,H 原子和处于结晶学对称位置的 4-甲基吡啶配体被略去

配合物的分子结构图

Structure of the complex

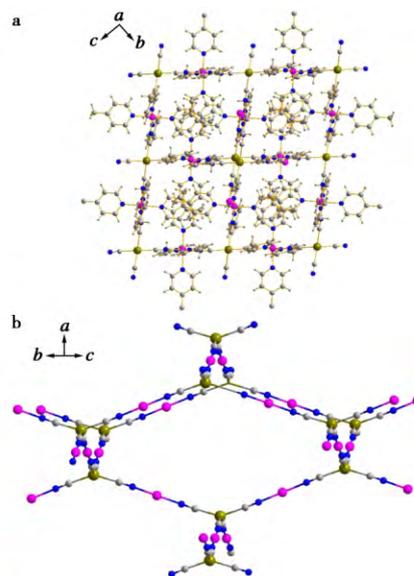
表 3 CShM 分析配合物 W 中心构型结果列表^注

W 中心	CShM 参数			构型
	SAPR-8	BTPR-8	DD-8	
W1	0.868	1.750	0.838	介于 SAPR-8/DD-8 之间

注: CShMs=0 说明为理想构型,值越大,说明 W 构型偏离理想构型越严重; SAPR-8 是指反四棱柱构型; BTPR-8 是指双帽三

棱柱构型; DD-8 是正十二面体构型。

下图 a 为配合物沿 a 轴方向的透视图,为清晰表示 CoW 的金属框架结构,将图中 $[W(CN)_8]^{4-}$ 基团未参与桥联的 4 个 CN 基团和与 Co^{II} 配位的 4 个 4-甲基吡啶配体略去,得到 b 图。从 b 图中可以看出,该框架结构中,参与桥联的 $W(CN)_4$ 基团以类金刚石结构与邻近的 Co 离子连接,分别沿 bc 轴夹角的方向和与此方向垂直的纬线方向(即水平方向),以一 $W-CN-Co-NC-W$ 的连接方式成之字形排列,从而形成三维空间网络结构。



a. 配合物沿 a 轴方向的透视图; b. CoW 双金属框架结构图
为清晰,未参与配位的 CN、4-甲基吡啶配体均被略去

配合物透视图

Scenograph of the complex

2.2 配合物的红外光谱分析

在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内用 KBr 压片法测定了配合物的红外光谱,如图 1 所示。红外光谱测试表明,配合物在 2924.5 和 2856.5 cm^{-1} 左右出现的吸收峰为甲基 $C-H$ 的伸缩振动峰,由于吡啶环的影响,发生了红移,其相应的弯曲振动峰出现在 1458 和 1384.2 cm^{-1} 处, 2132.8 cm^{-1} 处出现的非常强的吸收峰为 $C \equiv N$ 的伸缩振动峰,表明 CN 发生了桥联^[10], 2115.5 cm^{-1} 归为非桥联 CN 峰, 1614.1 cm^{-1} 为吡啶骨架的特征吸收峰, 1415.5 和 1502.3 cm^{-1} 为吡啶中 $C=N$ 的伸缩振动峰, 1016.3 cm^{-1} 对应于吡啶环上 $C-H$ 的弯曲振动。同时,配合物在 $1000 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现了两个较强的吸收峰 813.3 、 493.2 cm^{-1} , 分别对应于 $Co-N$ 和 $W-C$ 的伸缩振动。

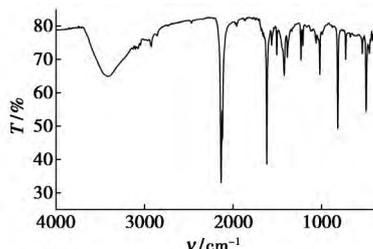


图 1 配合物的红外光谱

Fig.1 IR Spectrum of the complex

2.3 配合物的理论计算分析

2.3.1 理论模型结构

全构型优化计算中,没有任何对称性限制,通过对频率的计算,得到的谐振频率都是正值,说明优化得到的构型是能量极小值。表 4 为配合物全优化后基态构型的主要几何参数和实验数据对比。从表中可以看出,理论计算结果除 Co—N_{CN} 的键长(2.186 Å)稍大于实验结果(2.053 Å) 0.13 Å 外,其他键长与键角基本相符。计算值和实验值的差异主要是因为,量子化学计算模型是孤立状态下的气态结构,而实验值是晶体,存在分子间作用力。因此,在误差范围内,可以认为采用密度泛函理论的 BP86/6-31G*+SDD 方法能够得到配合物的准确分子结构。

表 4 全构型优化理论计算及实验晶体解析得到的配合物的部分键长和键角

Tab.4 Selected bond distances and bond angles of full geometry optimized and crystal analyzed geometries of the complex

化学键	键长/Å	
	实验值	理论值
Co(1)—N(2)	2.053(5)	2.186
Co(1)—N(3)	2.188(5)	2.199
Co(1)—N(4)	2.203(5)	2.199
W(1)—C(1)	2.166(6)	2.200
W(1)—C(2)	2.115(5)	2.194
C(1)—N(1)	1.147(7)	1.193
C(2)—N(2)	1.142(7)	1.187

化学键	键角/(°)	
	实验值	理论值
N(2)—Co(1)—N(2A)	180.0	179.98
N(3)—Co(1)—N(3A)	180.0(3)	179.99
N(4A)—Co(1)—N(4)	180.0	179.97
N(3)—Co(1)—N(4)	91.39(19)	91.68
N(3A)—Co(1)—N(4)	88.61(19)	88.31
N(2)—Co(1)—N(4)	90.10(19)	90.13
N(2)—Co(1)—N(3)	89.33(19)	89.96

2.3.2 单点能分析

由于计算模型和固态晶体结构之间存在一定

的差异,以晶体结构为基础,充分考虑 X-射线衍射及结构解析特点,只对 H 原子位置进行了限制性优化,然后在上述限制性优化所得结构基础上,选取不同泛函,在 def2-TZVP 水平下,计算了配合物不同自旋态的单点能,结果见表 5。从表中数据可以看出,对于不同泛函,高自旋态单点能 E^{HS} 均低于低自旋态能量 E^{LS} ,由此可以推断出配合物中 Co^{II} 为高自旋态,自旋量子数 $S=3/2$,这与晶体结构所得的键长数据也是吻合的。

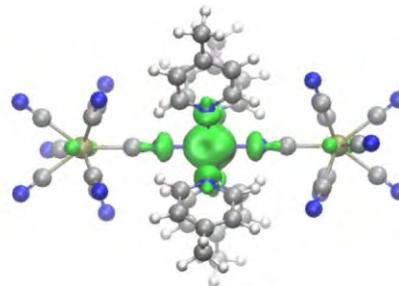
表 5 配合物各自旋态在不同泛函下的单点能 E_0 及高低自旋能级差 ($\Delta E_0 = E^{\text{HS}} - E^{\text{LS}}$)

Tab.5 Single-point energy (E_0) and relative energy ($\Delta E_0 = E^{\text{HS}} - E^{\text{LS}}$) of the complex in all spin states calculated by different functional

泛函	HF 成分/%	自旋值 S	E_0 /a. u.	ΔE_0 /a. u.
BP86	0	1/2	-4 154.107 914	-0.006 3
		3/2	-4 154.114 235 9	
PBE	0	1/2	-4 150.311 382 4	-0.006 6
		3/2	-4 150.318 007 8	
MN15-L	0	1/2	-4 150.862 500 2	-0.013
		3/2	-4 150.875 409 8	
TPSSH	10	1/2	-4 153.794 654 7	-0.010
		3/2	-4 153.804 766	
B3LYP*	15	1/2	-4 151.882 298 5	-0.011
		3/2	-4 151.893 086	
B3LYP	20	1/2	-4 153.723 915 8	-0.020
		3/2	-4 153.743 896 6	
M06	27	1/2	-4 151.698 348	-0.042
		3/2	-4 151.740 554 7	

2.3.3 配合物的电子自旋密度分析

在实验和理论计算的基础上,选用不同的方法在同一基组下对该配合物进行了自旋密度分布计算和分析,计算结果见表 6。下图为选用 B3LYP 方法绘制的自旋密度图。



配合物选用 B3LYP 方法时的自旋密度分布图
Spin density map for the complex with B3LYP

从表 6 和自旋密度分布图中可以看出,高自旋态下,Co(II) 上的 3 个自旋电子明显的离域到周围配体上,包括桥配体(N47、N91)和取代吡啶

N 原子(N48、N49、N76、N90),有少量则通过桥联 CN 离域到了 W(IV)金属上。不同方法下得到的计算数据虽稍有不同,但与中心原子 Co(II)配位的配体 N 原子及异金属 W(IV)的自旋电子符号与 Co 相同,都为正值。

表 6 配合物选用不同计算方法时的自旋电子分布

Tab.6 Spin electron population for the complex calculated by different calculation methods

原子	计算方法			
	BP86	TPSSH	B3LYP	M06
Co	2.285 068	2.582 556	2.699 777	2.530 196
W4	0.357 096	0.140 201	0.050 370	0.093 129
W50	0.357 021	0.140 289	0.050 250	0.093 255
N47	0.064 664	0.041 969	0.036 215	0.074 102
N48	0.027 450	0.030 125	0.036 051	0.033 137
N49	0.027 392	0.030 201	0.036 068	0.033 183
N76	0.027 326	0.030 172	0.036 033	0.033 167
N90	0.027 477	0.030 149	0.036 083	0.033 139
N91	0.064 603	0.041 934	0.036 190	0.074 045

3 结论

本文采用试管扩散的方法,以八氰钨为构筑单元,合成了一种新型异金属配位聚合物,并通过元素分析、红外和单晶 X-射线衍射对其进行了一系列的结构表征。研究表明,配合物中 Co^{II}和 W^{IV}离子通过 4 个 CN 基团与相邻异金属 W 彼此交替连接,形成三维网状结构。基于密度泛函理论,对配合物的结构进行了全构型优化,并对其红外光谱、自旋电子布局及自旋密度等进行了理论研究,理论计算结果与实验一致。

参考文献:

- [1]TIAN Y P ,YUAN C Y ,DUAN C Y ,et al.Synthesis ,crystal structure ,and second-order optical nonlinearity of bis (2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone) cadmium halides (CdL₂X₂; X=Br ,I) [J].*Inorg.Chem.* ,1997 ,**36**(6) : 1 247-1 252.
- [2]MILON J ,DANIEL M C ,KAIBA A ,et al.Nanoporous magnets of chiral and racemic [{ Mn (HL) }₂Mn { Mo (CN)₇ }₂] with switchable ordering temperatures (T_C = 85 K ↔ 106 K) driven by H₂O sorption (L=N ,N-dimethylalaninol) [J].*J.Am.Chem.Soc.* ,2007 ,**129**(45) : 13 872-13 878.
- [3]OHBA M ,KANeko W ,KITAGAWA S ,et al.Pressure response of three-dimensional cyanide-bridged bimetallic magnets [J].*J.Am.Chem.Soc.* ,2008 ,**130**(13) : 4 475-4 484.
- [4]LIU C M ,XIONG R G ,ZHANG D Q ,et al.Nanoscale homochiral C₃-symmetric mixed-valence manganese cluster complexes with both ferromagnetic and ferroelectric properties [J].*J.Am.Chem.Soc.* ,2010 ,**132**(12) : 4 044-4 045.
- [5]SONG Y ,ZHANG P ,REN X M ,et al.Octacyanomethylate-based single-molecule magnets: Co^{II}M₆^V (M = W ,Mo) [J].*J.Am.Chem.Soc.* ,2005 ,**127**(11) : 3 708-3 709.
- [6]WANG Z X ,SHEN X F ,WANG J ,et al.A sodalite-like framework based on octacyanomolybdate and neodymium with guest methanol molecules and neodymium octahydrate ions [J].*Angew.Chem.Int.Ed.* ,2006 ,**45**(20) : 3 287-3 291.
- [7]ARAI M ,KOSAKA W ,MATSUDA T ,et al.Observation of an iron(II) spin-crossover in an iron octacyanonitrate-based magnet [J].*Angew.Chem.Int.Ed.* ,2008 ,**47**(36) : 6 885-6 887.
- [8]NOWICKA B ,KORZENIAK T ,STEFANCIK O ,et al.The impact of ligands upon topology and functionality of octacyanidometallate-based assemblies [J].*Coord.Chem.Rev.* ,2012 ,**256**(17/18) : 1 946-1 971.
- [9]PINKOWICZ D ,RAMS M ,MISEK M ,et al.Enforcing multifunctionality: a pressure-induced spin-crossover photomagnet [J].*J.Am.Chem.Soc.* ,2015 ,**137**(27) : 8 795-8 802.
- [10]WEI R M ,KONG M ,CAO F ,et al.Water induced spin-crossover behaviour and magneto-structural correlation in octacyanotungstate(IV)-based iron(II) complexes [J].*Dalton Trans.* ,2016 ,**45**(46) : 18 643-18 652.
- [11]HERRERA J M ,MARVAUD V ,VERDAGUER M ,et al.Reversible photoinduced magnetic properties in the heptanuclear complex [Mo^{IV}(CN)₂(CN-CuL)₆]⁸⁺: a photo-magnetic high-spin molecule [J].*Angew.Chem.Int.Ed.* ,2004 ,**43**(41) : 5 468-5 471.
- [12]LEIPOLDT J G ,BOK L D C ,CILLIERS P J.The preparation of potassium octacyanotungstate(IV) dihydrate [J].*Z.Anorg.Allg.Chem.* ,1974 ,**407**(3) : 350-352.
- [13]BOK L D C ,LEIPOLDT J D ,BASSON S S.The preparation of Cs₃Mo(CN)₈ · 2H₂O and Cs₃W(CN)₈ · 2H₂O [J].*Z.Anorg.Allg.Chem.* ,1975 ,**415**(1) : 81-83.
- [14]SIEMENS.SAINT Software Reference Manual ,Siemens Energy & Automation ,Inc [CP].Madison ,Wisconsin ,USA ,1994.
- [15]KRAUSE L ,HERBST-RMER R ,SHELDRIK G M ,et al.Comparison of silver and molybdenum microfocus ,X-ray sources for single-crystal structure determination [J].*J.Appl.Crystallogr.* ,2015 ,**48**: 3-10.
- [16]SHELDRIK G. Crystal structure refinement with SHELXL [J].*Acta Crystallogr. Sect.C: Cryst.Struct.Commun.* ,2015 ,**71**: 3-8.
- [17]SHELDRIK G. SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination [J].*Acta Crystallogr. Sect.A: Fundam.Crystallogr.* ,2015 ,**71**: 3-8.
- [18]FRISCHM J ,TRUCKS G W ,SCHLEGELH B ,et al.Gaussian [CP].Inc. ,Wallingford ,CT 2009.
- [19]LLUNELL M ,CASANOVA D ,CIRERA J ,et al.SHAPE (Version 2.1) [CP].Universitat de Barcelona 2013.